Physique Statistique
Pr. Abdelilah BENYOUSSEF
2014/2015

Entropie statistique.

En statistique quantique l'état d'un système est déterminé par l'opérateur densité ;

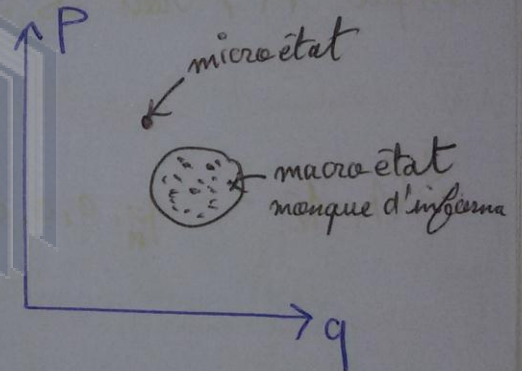
ρ → cas pur $\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi|$ ordonnée

ρ → mélange statistique $\rho = \sum p_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$

En statistique classique l'état du système est donnée par la densité en phase

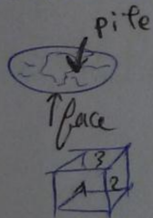
$\rho(q,p)$ → microétat (pas de manque d'information)

$\rho(q,p)$ → macroétat



1. mesure de l'information manquante :

Considérons M évenements



2 évenements

6 évenements

La probabilité de réaliser l'evenement i est p_i ; $\sum_{i=1}^{M} p_i = 1$

La quantité qui mesure le manque d'information est $S(p_1, p_2, \ldots, p_M)$

c'est l'entropie $$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \log p_i$$

Les propriétés de l'entropie:

i) Maximum:

Lorsque le manque d'information est total.

pour la pièce de monnaie $p_1 = \frac{1}{2}$; $p_2 = \frac{1}{2}$

$S_{max} = -\frac{1}{2}\log\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\log\frac{1}{2} \Rightarrow S_{max} = \log 2$

exosup.com page facebook

pour le dès $p_1 = p_2 \cdots = p_6 = \frac{1}{6}$

$$S_{max} = \log 6$$

$$S_{max} = \log M$$

ii) Minimum:

lorsque l'évenement est certain $p_i = 1$, $\forall i \neq j$ $p_j = 0$

$$S_{min} = 0$$

iii) croissance de l'entropie avec le nombre d'évenements.

lorsque $M \uparrow$ croît $\Rightarrow S \uparrow$ croît

iV) evenement impossible.

$$S(p_1, p_2 \cdots p_m, 0, 0, 0) = S(p_1, p_2 \cdots p_M)$$

V) symétrie et l'entropie

$$S(p_1 \cdots p_i, p_j \cdots p_M) = S(p_1 \cdots p_j, \cdots p_i \cdots p_M)$$

VI) additivité. $q_a = p_1 + p_2 \cdots p_m$ $q_b = p_{m+1} + \cdots p_M$

considérons M évenements repartis en deux sous ensembles.

$a = \{p_1, \cdots, p_m\}$ et $b = \{p_{m+1}, \cdots, p_M\}$

$$S = -\sum_{i=1}^{M} p_i \log p_i = -\sum_{i=1}^{m} p_i \log p_i - \sum_{i=m+1}^{M} p_i \log p_i$$

$$S = -\sum_{i=1}^{m} q_a \frac{p_i}{q_a} \log\left(\frac{p_i}{q_a} q_a\right) - \sum_{i=m+1}^{M} q_b \frac{p_i}{q_b} \log\left(\frac{p_i}{q_b} q_b\right)$$

$$= -\sum_{i=1}^{m} q_a \left(\frac{p_i}{q_a}\right) \log\left(\frac{p_i}{q_a}\right) - \sum_{i=1}^{m} p_i \log(q_a) - \sum$$

$$S = -q_a \sum_{i=1}^{m} \frac{p_i}{q_a} \log\left(\frac{p_i}{q_a}\right) - \sum_{i=1}^{m} p_i \log(q_a) - q_b \sum_{i=m+1}^{M} \left(\frac{p_i}{q_b}\right) \log\left(\frac{p_i}{q_b}\right)$$

$$- \sum_{i=m+1}^{M} p_i \log q_b$$

ne depend pas la somme. $-q_a \log(q_a) - q_b \log(q_b)$

$$S = q_a\, S\left(\frac{P_1}{q_a} \cdots \frac{P_m}{q_a}\right) + q_b\, S\left(\frac{P_{m+1}}{q_b} \cdots \frac{P_M}{q_b}\right) + S(q_a, q_b)$$

vii) sous additivité.

considérons des évenements composés P_{mn}.

chifre — couleur.

$a = \{1, \ldots m \ldots M\}$ $\quad b = \{1 \ldots n \ldots N\}$

$$P_m^a = \sum_{n=1}^{N} P_{mn} \qquad P_n^b = \sum_{m=1}^{M} P_{mn}$$

$$S(P_1^a, P_m^a, P_M^a) + S(P_1^b, P_n^b, P_N^b) \geqslant S(1_{11} \ldots P_{mn} \ldots P_{MN})$$

Si les evenement son indépendants alors $S_a + S_b = S$

viii) concavité.

l'entropie est une fonction concave.

considérons deux lois probabilité pour les mêmes évenements M.

$p_1 \quad p_1'$ le mélange a pour probabilité

$p_2 \quad p_2' \qquad p_1'' = \lambda p_1 + (1-\lambda) p_1'$

$\vdots$

$p_M \quad p_M' \qquad p_M'' = \lambda p_M + (1-\lambda) p_M' \qquad 1 \geqslant \lambda \geqslant 0$

$$S(p_1'' \ldots p_M'') \geqslant \lambda S(p_1 \ldots p_M) + (1-\lambda) S(p_1' \ldots p_M')$$

exosup.com page facebook

2. Expression de l'entropie en physique statique.

$$S = -\sum_{i=1}^{M} P_i \log P_i$$

en statistique quantique supposons que les p_i sont les valeur propre de ρ

$$\rho |W_i\rangle = p_i |W_i\rangle$$

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & & & \\ & \rho_{22} & & \\ & & \ddots & \\ & & & \rho_{ii} \end{pmatrix}$$

(colonnes : $|W_1\rangle$ … $|W_i\rangle$; ρ_{22} ← population)

ρ_{ii} = probabilité de réaliser $|W_i\rangle$

$\rho_{ii} = p_i$

$$S = -\sum \rho_{ii} \log \rho_{ii} = -(\mathrm{Tr}\, \rho \log \rho) K_B = -K_B \,\mathrm{Tr}(\rho \log \rho)$$

$K_B = 1{,}3\ 10^{16}$ erg/degré

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr}(\rho A)$$

$$\boxed{S = -K \langle \log \rho \rangle}$$

si la grandeur à mesurer $A|W_i\rangle = a_i|W_i\rangle$

$[\rho, A] = 0$ ils sont mesurables simultanément.

3 - Propriétés de l'entropie statistique.

Lemme : Soit ρ et ρ' deux opérateur densité de l'espace de Hilbert $\mathcal{E}_H^W$

$$S(\rho) \leq -K\,\mathrm{Tr}(\rho \log \rho') \qquad -K\,\mathrm{Tr}\,\rho \log \rho \leq -K\,\mathrm{Tr}\,\rho \log \rho'$$

i) Maximum.

Lorsque tous états W sont également probables.

$$S_{max} = K \log W \qquad p_i = \frac{1}{W}$$

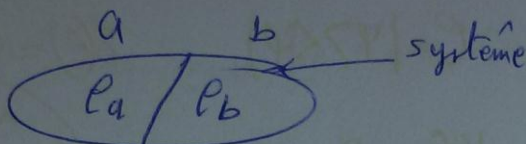
ii) Minimum.

Dans le cas pur (sys bien préparé) $S_{Min} = 0$

iii) Additivité

$\rho_a \in \mathcal{E}_H^a$

$\rho_b \in \mathcal{E}_H^b$

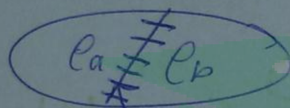


si (ρ_a) est <u>indépendant</u> de ρ_b $\quad \rho = \rho_a \otimes \rho_b$

$\rho \in \mathcal{E}_H = \mathcal{E}_H^a \otimes \mathcal{E}_H^b$

$$S(\rho) = S(\rho_a) + S(\rho_b)$$

iv) corrélation.



$$S(\rho_a) + S(\rho_b) \geq S(\rho)$$

Démonstration :

$\rho_a = Tr_b \, \rho \qquad \rho_b = Tr_a \, \rho \qquad \rho_a \otimes \rho_b = \rho'$

$S(\rho_a) = -K \, Tr_a \, \rho_a \log \rho_a = -K \langle \log \rho_a \rangle = -K \, Tr \, \rho \log(\rho_a \otimes \mathbb{1}_b)$

$S(\rho_b) = -K \, Tr \, \rho \log(\mathbb{1}_a \otimes \rho_b)$

$S(\rho_a) + S(\rho_b) = -K \, Tr \, \rho \{ \log(\rho_a \otimes \mathbb{1}_b)(\mathbb{1}_a \otimes \rho_b) \}$

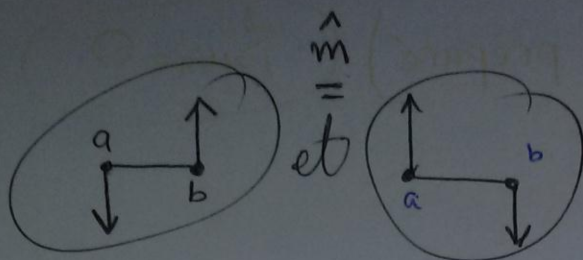
$S(\rho_a) + S(\rho_b) = -K \, Tr \, \rho \log(\rho')$ $\qquad$ D'après le lemme

$-K \, Tr \, \rho \log \rho' \geq S(\rho)$

$$\boxed{S(\rho_a) + S(\rho_b) \geq S(\rho)}$$

exosup.com page facebook

exemple.



2 électron,

$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|+-\rangle - |-+\rangle\}$ $\quad \rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ $\quad S(\rho) = 0$

$S(\rho_a) = K \log 2$ $\quad S(\rho_b) = K \log 2$

$2K\log(2) > 0$

V) concavité.

$$S(\lambda\rho_1 + (1-\lambda)\rho_2) \geq \lambda S(\rho_1) + (1-\lambda) S(\rho_2)$$

Démonstration:

on pose $\rho' = \lambda\rho_1 + (1-\lambda)\rho_2$

$S(\rho_1) \leq -K \,Tr\, \rho_1 \log \rho'$ $\quad \times(\lambda)$

$S(\rho_2) \leq -K \,Tr\, \rho_2 \log \rho'$ $\quad \times(1-\lambda)$

$\lambda S(\rho_1) + (1-\lambda) S(\rho_2) \leq -\lambda K \,Tr\, \rho_1 \log \rho' - K(1-\lambda) \,Tr\, \rho_2 \log \rho'$

$\lambda S(\rho_1) + (1-\lambda) S(\rho_2) \leq -K \,Tr\,(\underbrace{\lambda\rho_1 + (1-\lambda)\rho_2}_{\rho'}) \log \rho'$

$\lambda S(\rho_1) + (1-\lambda) S(\rho_2) \leq -K \,Tr\, \rho' \log \rho'$

$$\boxed{\lambda S(\rho_1) + (1-\lambda) S(\rho_2) \leq S(\rho')}$$

VI) croissance de l'entropie.

Vient du 2ème postulat de la physique statistique démontré à partir du théorème H de Boltzmann $H = \sum p_i \log p_i$

$\frac{dH}{dt} \leqslant 0$ $H \searrow$ $H = cte$ a l'equilibre or $S = -H$

$\frac{dS}{dt} \geqslant 0 \Rightarrow S \nearrow$ on trouve de l'évolution temporelle puisque en équilibre ou S est Maxi $S = K \log W$

4 - L'entropie en statistique classique.

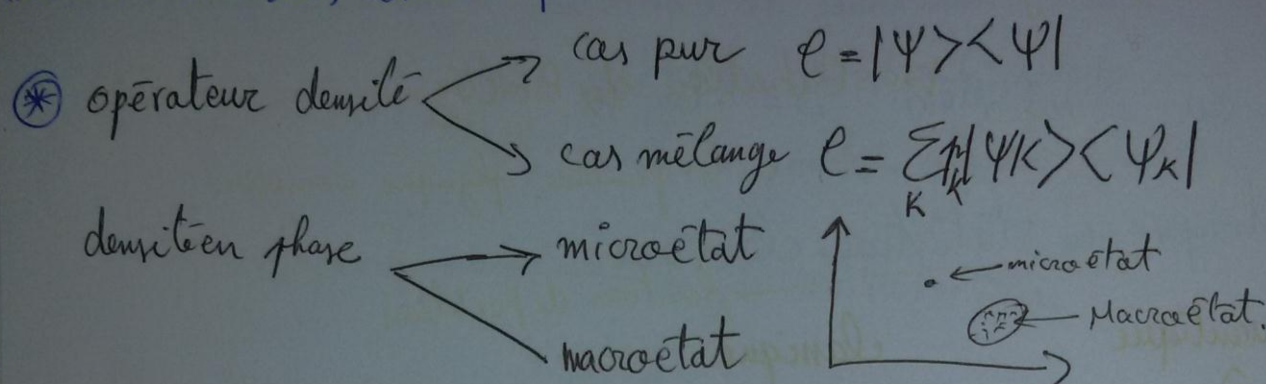
quantique	classique
$\hat{\rho}$	$\rho(q,p)$
$\mathcal{E}_H$	(espace des phases p, q)
$\langle A \rangle = Tr \rho A$	$\langle A \rangle = \int \rho A \, d\tau$

$$S = -K \, Tr \rho \log \rho \Rightarrow \boxed{S = -K \int \rho(q,p) \operatorname{Log}(\rho(q,p)) \, d\tau}$$

$$\boxed{d\tau_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^{N} \frac{dq_i \, dp_i}{h}}$$

Distribution de Boltzmann.- Gibbs.

objectif: chercher la forme de l'opérateur densité ou la densité en phase qui d'écrit un système fermé a l'équilibre avec une entropie maximale. dans des condition particulières.



* les conditions particulières
  - les grandeurs physique conservées → certaines / statistique → $\langle A_i \rangle$

A_i : N, V, E

* on cherche ρ

$S(\rho) = -K \, Tr \, \rho \log \rho$ max

avec les contraintes $Tr(\rho) = 1$ $\langle A_i \rangle = Tr \, \rho A_i$

1- Multiplicateurs de lagrange.

on construit une nouvelle fonction.

$$f(\rho) = S(\rho) + K\lambda_0 Tr(\rho) + K \sum \lambda_i Tr(\rho A_i)$$

$\delta f = \delta S$ ⇒ Max donné par f est le même que celui donnée pour $S(\rho)$

$$\delta f(\rho) = -K Tr \, \delta\rho \log \rho - K Tr \, \rho \frac{\delta \rho}{\rho} - K \lambda_0 Tr \, \delta\rho - K \sum_i \lambda_i Tr(\delta\rho A_i) = 0$$

$$-K \left\{ Tr \, \delta\rho \left\{ \log \rho + 1 + \lambda_0 + \sum_i \lambda_i A_i \right\} \right\} = 0$$

$$\log \rho + 1 + \lambda_0 + \sum_i A_i \lambda_i = 0 \Rightarrow \rho = \frac{e^{-\sum \lambda_i A_i}}{e^{1+\lambda_0}}$$

$$Z \equiv e^{1+\lambda_0}$$

Multiplicateurs de lagrange (λ_0, λ_i)

$$\rho = \frac{e^{-\sum_i \lambda_i A_i}}{Z}$$

Distribution de Boltzmann - Gibbs.

$-\sum_i \lambda_i A_i$ ← les grandeur physique conservé

Z ← fonction de partition

Considérons deux opérateur densité ρ et ρ'

$$\langle A_i \rangle = Tr(\rho A_i) = Tr(\rho' A_i)$$

d'après de lemme.

$$S(\rho) \leqslant -K Tr \rho \log \rho'$$

$$S(\rho') \leqslant -K Tr \rho' \log \rho$$

$$S(\rho') \leqslant -K \langle \log \rho \rangle = S(\rho)$$

2 - Fonction de Partition.

$$Tr(\rho) = 1 \qquad \boxed{Z = Tr\, e^{-\sum \lambda_i A_i}}$$

$e^{-\sum \lambda_i A_i}$ → facteur de Boltzmann.

Les valeurs moyennes.

$$\langle A_i \rangle = Tr \rho A_i = \frac{1}{Z} Tr\left(e^{-\sum_j \lambda_j A_j} A_i\right)$$

$$\langle A_i \rangle = \frac{-1}{Z} Tr \frac{\partial e^{-\sum_j \lambda_j A_j}}{\partial \lambda_i} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial \lambda_i} \underbrace{Tr\, e^{-\sum \lambda_j A_j}}_{Z}$$

$$\boxed{\langle A_i \rangle = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \lambda_i}}$$

3 - Les corrélations.

considérons deux grandeurs conservées A_i et A_j.

$$\langle A_i A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle$$ ← corrélations.

Si A_i A_j son indépendant,

$\langle A_j \rangle \langle A_i \rangle = \langle A_i A_j \rangle \Rightarrow$ corrélation nulle.

$$\langle A_i A_j \rangle = Tr(\rho A_i A_j) = \frac{1}{Z} Tr\, e^{-\sum \lambda_K A_K} A_i A_j = \frac{1}{Z} Tr \frac{\partial^2 e^{-\sum \lambda_K A_K}}{\partial \lambda_i \lambda_j}$$

$$\langle A_i A_j \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \qquad \langle A_i A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_j} = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j}$$

$$\langle A_i A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle = -\frac{\partial \langle A_j \rangle}{\partial \lambda_i} = -\frac{\langle A_i \rangle}{\partial \lambda_j}$$ équations de Maxwell.

4 - fluctuation :

$$\langle A_i^2 \rangle - \langle A_i \rangle^2 = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \lambda_i^2}$$

5 - Entropie d'équilibre.

$$S = -K\, Tr(\rho \log \rho) = -K \langle \log \rho \rangle = -K \left\langle \log \frac{e^{-\sum \lambda_i A_i}}{Z} \right\rangle$$

$$S = K \sum_i \lambda_i \langle A_i \rangle + K \log Z$$ L'entropie a l'équilibre ⇒ Maximale

exosup.com page facebook

$$\langle A_i \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \lambda_i} \Rightarrow \boxed{S = K \log Z - K \sum \lambda_i \frac{\partial \log Z}{\partial \lambda_i}}$$

$$d \log Z = \sum_i \frac{\partial \log Z}{\partial \lambda_i} d\lambda_i$$

$$dS = K\, d\log Z - K \sum d\lambda_i \frac{\partial \log}{\partial \lambda_i} - K \sum_i \lambda_i\, d\frac{\partial \log Z}{\partial \lambda_i}$$

$$dS = K \sum \lambda_i\, d\langle A_i \rangle = \sum \frac{\partial S}{\partial \langle A_i \rangle} d\langle A_i \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{K \lambda_i = \frac{\partial S}{\partial \langle A_i \rangle}}$$

exemple. $A_i = H$

$\langle A_i \rangle = \langle H \rangle = E_{interne.}$

$$K \lambda_i = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \Rightarrow \boxed{\lambda_i = \frac{1}{KT} = \beta}$$

$$S\{\langle A_i \rangle\} = k \log Z\{\lambda_i\} - K \sum_i \frac{\partial \log Z}{\partial \lambda_i} \lambda_i$$

_ Factorisation de la fonction de Partition.

pour un système à partis indépendantes.

$$\rho = \rho_a \otimes \rho_b \otimes \rho_c \otimes \rho_q \otimes \cdots \qquad \rho = \prod_q \rho_q \qquad \rho = \frac{e^{-\sum \alpha_q}}{Z}$$

$$= \frac{\prod_q e^{-\alpha_q}}{Z} = \frac{\prod_q e^{-\alpha_q}}{\prod_q Z_q} \Rightarrow \boxed{Z = \prod_q Z_q} \qquad Z_q = \operatorname{Tr} e^{-\alpha_q}$$

4 - ensemble canonique.

le système échange la chaleur avec le milieu extérieur. $A_1 = H$

$Tr(\rho) = 1$

$A_1 = H \Rightarrow E = \langle H \rangle = Tr \rho H$

La distribution de l'ensemble canonique. $A_1 = H$

$$K\lambda_i = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \Rightarrow \lambda_i = \frac{1}{KT} = \beta$$

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$$

La fonction de partition de l'ensemble canonique.

$$Z = Tr\, e^{-\sum \lambda_i A_i} \qquad Z = \sum_{etat} e^{-\beta E (\text{état propre})}$$

$$Z = \sum g_E e^{-\beta E}$$

g_E ← dégénérescence.

l'energie moyenne.

$$E = \langle H \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$$

fluctuation.

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial E}{\partial \beta} = -\frac{\partial E}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \beta}$$

($\frac{\partial E}{\partial T} = C_V$; $\frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{1}{K\beta^2}$)

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = C_V K T^2$$

L'entropie d'équilibre.

$$S = K \log Z + K \sum_i \alpha_i \langle A_i \rangle$$

dans l'ensemble canonique.

$$S = K \log Z + K\beta E$$

$$S = K \log Z + \frac{K}{KT} E$$

~~$S = K \log Z$~~

$$-KT \log Z = E - ST$$

or l'energie libre de Helmholtz $\boxed{F = E - TS}$ ← fonction convexe. potentiel thermodynamique

$$\boxed{F = -KT \log Z}$$

$$F = E - TS \Rightarrow dF = dE - TdS - SdT$$

$$dE = TdS - pdV \Rightarrow dF = \cancel{TdS} - pdV - \cancel{TdS} - SdT$$

$$dF = -pdV - SdT$$

$$\boxed{S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$$

$$\boxed{P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}$$

5. Ensemble grand canonique.

Deux grandeurs concervées sont donnée en moyen $(A_1 = H)$ $(A_2 = N)$

$\langle H \rangle = \mathrm{Tr}\, \rho H$ le multiplicateur associé,

$\langle \hat{N} \rangle = \mathrm{Tr}\, \rho \hat{N}$ α H est β

α $\hat{N}$ est $-\hat{\mu}$

La distribution de l'ensemble grand canonique. $\left(\rho = \frac{e^{-\beta H + \hat{\mu} \hat{N}}}{Z_G}\right)$

La grande fonction de partition

$$Z_G = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta H + \hat{\mu} \hat{N}}$$

$$\text{Fock} = \mathcal{E}_H^{(0)} \oplus \mathcal{E}_H^{(1)} \oplus \cdots + \mathcal{E}_H^{(N)}$$

^ Helbere

$$Z_G = \sum_N e^{\tilde{\mu} N} \, Tr \, e^{-\beta H(N)}$$

$$\boxed{Z_G = \sum_N e^{\tilde{\mu} N} \, Z(\beta, N)}$$

$Z(\beta, N)$ ← fonction de partition d'ensemble canonique.

$e^{\tilde{\mu} N}$ ← c'est la transformée de Laplace / à N.

les valeurs moyennes des grandeurs conservées.

$$E = \langle H \rangle = -\left.\frac{\partial \log Z_G}{\partial \beta}\right)_{\tilde{\mu}} \qquad N = \langle \hat{N} \rangle = \left.\frac{\partial \log Z_G}{\partial \tilde{\mu}}\right)_{\beta}$$

corrélation :

$$\langle H N \rangle - \langle H \rangle \langle N \rangle = -\frac{\partial^2 \log Z_G}{\partial \beta \, \partial \tilde{\mu}} = -\frac{\partial \langle \hat{N} \rangle}{\partial \beta} = \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \tilde{\mu}}$$

Fluctuation :

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \left.\frac{\partial^2 \log Z_G}{\partial \beta^2}\right)_{\tilde{\mu}} \; ; \; \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \left.\frac{\partial^2 \log Z_G}{\partial \tilde{\mu}^2}\right)_{\beta}$$

* L'entropie d'équilibre.

$$S = k \log Z_G + k\beta E - k \tilde{\mu} N$$

$$\boxed{S = k \log Z_G + \frac{E}{T} - k \tilde{\mu} N}$$

* Potentiel thermodynamique associé à Z_G.

$$\boxed{-Tk \log Z_G = E - TS - k \tilde{\mu} N T}$$

$\boxed{H = E + PV}$ ← enthalpie

$\boxed{F = E - TS}$ énergie libre de Helmholtz.

$\boxed{\Omega = E - TS - \mu N}$ ← grand potentiel. (μ : potentiel chimique.)

$\phi = \mu N$ énergie libre de Gibbs

$$\mu N = K \tilde{\mu} N T \Rightarrow \mu = \frac{\hat{\mu}}{\beta} \Rightarrow \tilde{\mu} = B\mu$$

$$\boxed{-KT \log Z_G = \Omega}$$

en thermodynamique :

$$\boxed{d\Omega = -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu}$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}\Big)_{V,\mu} \qquad P = \frac{-\partial \Omega}{\partial V}\Big)_{T,\mu} \qquad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\Big)_{T,V}$$

Théorème de l'equipartition.

Théorème du viriel.

considérons un ensemble canonique classique.

espace des phases.

$(q_1 \cdots \underset{x_i}{\uparrow} \quad \underset{x_j}{\uparrow} \cdots q_s)$

x_i et x_j des coordonnées ou des pulsation.

Considérons que l'hamiltonien est formé de termes quadratiques indépendants

$$H = \sum_i A_i q_i^2 + \sum B_i P_i^2$$

$$\boxed{\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} KT}$$

si $\boxed{i=j}$: $\boxed{=KT}$; si $\boxed{i \neq j}$: $\boxed{=0}$

si $x_i = q_i$

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = KT \qquad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{P}_i$$

$$\boxed{-\langle q_i \dot{P}_i \rangle = KT}$$

si $x_i = P_i$ $\quad \boxed{\left\langle P_i \frac{\partial H}{\partial P_i} \right\rangle = KT} \Rightarrow \boxed{\langle p_i \dot{q}_i \rangle = KT}$

exosup.com page facebook

$$q_i\left(\frac{\partial H}{\partial q_i} = 2 A_i q_i\right) \longleftarrow \text{(car un point } \not{X}\text{)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p_i} = 2 B_i p_i\right) p_i$$

$$\sum\left(q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} + p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\right) = 2H \Rightarrow \sum \underbrace{\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}\right\rangle + \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}\right\rangle}_{f \text{ term}} = 2\langle H\rangle$$

l'exétation.

$$\boxed{\langle H\rangle = f\,\frac{KT}{2}}$$

$$fKT = 2\langle H\rangle$$

La cou

Exemples.

1- gaz parfait formé de N particules dans une boite cubique. décrit par l'ensemble canonique classique.

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{P}_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_{xi}^2}{2m} + \frac{P_y^2}{2m} + \frac{P_z^2}{2m}$$ dans ce cas $f = 3N$

$$\boxed{E = \frac{3NKT}{2}} \qquad \boxed{C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} NK}$$

2- chaleur spécifique du solide à haute température décrit par l'ensemble canonique classique.

Le solide est formé de N atomes ; chaque atome est équivalent à 3 oscillateurs.

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{P_x^2}{2m} + \frac{P_y^2}{2m} + \frac{P_z^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{1}{2} K x_i^2 + \frac{1}{2} K y_i^2 + \frac{1}{2} K z_i^2\right) \qquad f = 6N$$

$$E = \langle H\rangle = \frac{6NKT}{2} = 3NKT \Rightarrow \boxed{C_V = 3NK = \frac{\partial E}{\partial T}}$$